

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 704 554**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **93 04960**

⑤1 Int Cl⁵ : C 09 B 67/02, A 61 K 7/13, 7/04, 7/021, 7/40

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 27.04.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 04.11.94 Bulletin 94/44.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société Anonyme dite: L'OREAL —
FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Giacomoni Paolo, Marrot Laurent,
Mellul Myriam et Colette Annick.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Bureau D.A. Casalonga - Josse.*

⑤4 Procédé de préparation d'un pigment mélanique de faible granulométrie et son utilisation en cosmétique.

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé de pré-
paration d'un pigment mélanique de très faible granulomé-
trie consistant à solubiliser une mélanine d'origine naturelle
et/ou synthétique dans un milieu aqueux contenant au
moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent sé-
questrant, et à précipiter la mélanine ainsi solubilisée par
addition d'au moins un sel de métal alcalino-terreux.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ce pig-
ment dans des compositions de traitements cosmétiques et
pour la teinture des cheveux.

FR 2 704 554 - A1



Procédé de préparation d'un pigment mélanique de faible granulométrie et son utilisation en cosmétique.

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un pigment mélanique de faible granulométrie, son utilisation en cosmétique, ainsi qu'une composition cosmétique le contenant et un procédé de coloration des fibres kératiniques (cheveux, poils) ou de la peau ou de protection de l'épiderme mettant en oeuvre un tel pigment.

10 Les pigments mélaniques sont des pigments connus en eux-mêmes. Il s'agit plus particulièrement des pigments qui sont à l'origine de la coloration des cheveux, de la peau ou des poils d'origine humaine ou animale. Ils peuvent également être préparés par synthèse, en particulier par oxydation de dérivés indoliques tels que plus particulièrement le 5,6-dihydroxyindole.

15 Les pigments mélaniques ayant une faible granulométrie sont particulièrement intéressants dans la mesure où ils présentent un bon pouvoir couvrant, ce qui permet de les utiliser dans des concentrations moindres comparativement aux pigments ayant une granulométrie plus élevée, en vue d'obtenir la même coloration.

20 L'intérêt des pigments ayant une faible granulométrie réside également dans leurs caractéristiques cosmétiques, notamment en ce qui concerne le toucher. Les compositions à base de pigments de faible granulométrie ont en effet un toucher plus doux.

25 Les pigments mélaniques connus ont une granulométrie généralement comprise entre 100 et 150 microns et doivent être broyés par exemple au mortier, par un broyeur, par micronisation ou par d'autres techniques de broyage, afin d'obtenir des particules ayant une granulométrie comprise entre 15 et 20 microns.

30 Pour obtenir une granulométrie plus faible, il est encore nécessaire de broyer ces pigments, ce qui s'effectue généralement en milieux aqueux. On constate cependant à la suite de ce broyage et même après séchage du pigment, une réagglomération des différentes particules.

35 Les compositions cosmétiques contenant des pigments présentés de cette façon ont souvent des caractéristiques peu cosmétiques, dans

la mesure où les particules sont relativement grosses et irrégulières. Du fait de l'agglomération, les compositions sont inesthétiques, souvent peu stables et peu couvrantes.

5 Les brevets US 4 806 344 et US 5 006 331 décrivent un procédé de préparation de pigments mélaniques et leur utilisation dans des compositions solaires. Ce procédé consiste tout d'abord à solubiliser de la mélanine dans de la triéthanolamine puis à la précipiter par oxydation en présence de chlorure ferrique. Toutefois, les pigments ainsi obtenus forment des agglomérats qui doivent être réduits aux
10 moyens d'ultrasons.

Pour certaines utilisations cosmétiques, un diamètre compris entre 15 et 20 μm est excessif et le problème se pose donc de pouvoir générer des poudres de granulométrie inférieure, sans toutefois avoir recours à des étapes supplémentaires de réduction des pigments
15 mélaniques obtenus, à la granulométrie désirée.

La demanderesse vient de découvrir un nouveau procédé de préparation de pigments mélaniques de très faible granulométrie. Le pigment obtenu par ce procédé a une granulométrie inférieure à 1 μm et plus particulièrement inférieure à 500 nm. Le pigment obtenu est
20 stable dans le temps, ne se réagglomérant pas. Selon ce procédé, le pigment peut être précipité directement sur des cheveux pour les colorer dans des conditions douces ou bien il peut être, après lyophilisation, incorporé dans des compositions cosmétiques. Ces compositions sont particulièrement onctueuses et lisses, de couleurs
25 plus intenses et plus couvrantes.

Le premier objet de l'invention est donc un procédé de préparation d'un pigment mélanique ayant une granulométrie inférieure à 1 μm et plus particulièrement inférieure à 500 nm consistant à solubiliser une mélanine d'origine naturelle ou synthétique dans une solution aqueuse
30 contenant au moins un agent alcalinisant et/ou contenant au moins un agent séquestrant et à précipiter la mélanine ainsi solubilisée par addition de sels de métaux alcalino-terreux.

Un autre objet de l'invention est le pigment de faible granulométrie obtenu selon ce procédé.

35 L'invention a également pour objet l'utilisation de ce pigment pour

la coloration des cheveux ou pour la préparation de compositions cosmétiques mettant en oeuvre un tel pigment.

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des fibres kératiniques mettant en oeuvre un tel pigment.

5 Enfin, l'invention a également pour objet un procédé de maquillage des matières kératiniques, un procédé de protection de l'épiderme humain contre les effets néfastes du rayonnement UV, mettant en oeuvre les compositions contenant au moins une dispersion de pigment mélanique de faible granulométrie tel que défini ci-après.

10 D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé de préparation du pigment mélanique de granulométrie inférieure à 1 μm et plus particulièrement à 500 nm conforme à l'invention consiste :

15 - à solubiliser à une température comprise entre 10°C et 50°C une mélanine naturelle et/ou synthétique dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, puis

20 - à précipiter la mélanine naturelle ou synthétique solubilisée par addition d'au moins un sel de métal alcalino-terreux.

Le précipité de pigments mélaniques de faible granulométrie ainsi obtenu peut ensuite être isolé par différentes méthodes, telles que la filtration, la centrifugation. Le pigment ainsi isolé est lyophilisé.

25 On utilise des agents alcalinisants classiques capables d'amener le pH à une valeur supérieure à 11. A titre d'exemple, on peut citer la soude et la potasse. Ces agents alcalins sont de préférence employés à des concentrations variant entre 0,5 mM et 2 M.

30 Les agents séquestrants utilisés conformément à l'invention, encore appelés chélateurs, sont choisis parmi les composés ayant la faculté de se combiner avec des ions bi- ou tri-valents tels que le calcium, le magnésium, le cuivre, le plomb, le fer et le chrome en formant des complexes particulièrement stables. Parmi ce type de composés on utilise de préférence l'acide éthylènediamine tétracétique (E.D.T.A.), l'acide éthylèneglycol tétracétique (E.G.T.A.), l'acide
35 diéthylènetriaminopentacétique, l'acide éthylènediamine

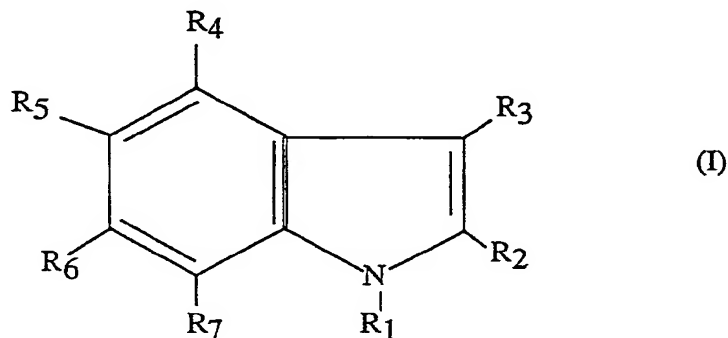
tétraméthylènegphosphonique et leurs sels de sodium, ou bien encore l'histidine ou les citrates. Ces agents séquestrants sont généralement employés à des concentrations variant entre 0,1 mM et 3 M.

Lorsque l'on utilise de tels agents séquestrants, le pH du milieu est soit ajusté à une valeur de pH basique avec les agents alcalinisants ci-dessus soit tamponné à l'aide d'une solution tampon telle que par exemple le mélange tri-hydroxyméthylaminométhane/acide chlorhydrique.

Les sels de métaux alcalino-terreux sont choisis parmi les sels de magnésium, de calcium, de strontium, de baryum ou de radium. Selon l'invention, le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium sont particulièrement préférés. Ces sels de métaux alcalino-terreux sont généralement employés selon l'invention à des concentrations variant entre 0,5 mM et 1 M.

Les pigments mélaniques utilisés, conformément à l'invention, comme produits de départ, peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

Les pigments synthétiques sont en particulier des pigments résultants de la polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule :



dans laquelle :

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy(C_1-C_4)carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, alkyle en C_1-C_4 , amino, alcoxy en C_1-C_4 , un groupe acyl(C_2-C_4)oxy ou un groupe acyl(C_2-C_4)amino.

5 R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe alkyle en C_1-C_4 , un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe benzyloxy;

10 R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy, un groupe hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino ou un groupe benzyloxy;

R_5 et R_6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyldioxy;

15 au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_8 , le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14} , un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe triméthylsilyle ou un groupe benzyle, le radical R_8 du groupement NHR_8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en
20 C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_8 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ, et dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6; et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un
25 seul de ces radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R_4 à R_7 représente NHR_8 ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

30 Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus, sont choisis parmi le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-
35 hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-

5 dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, 10 le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N, β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6- β -hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de 20 ces composés.

Les composés indoliques particulièrement préférés sont : le 5,6-dihydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le bromhydrate de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 7-aminoindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 2,3-diméthyl 5-méthoxy 6-hydroxyindole. 25

La polymérisation oxydante des composés de formule (I) peut s'effectuer en milieu aqueux, eau/solvant(s), ou solvant(s) à l'air, en présence ou non d'un agent alcalin et/ou d'un agent oxydant tels que le peroxyde d'hydrogène, de préférence en présence d'un agent alcalin tel 30 que l'ammoniaque ou en présence d'ions iodure, l'iodure étant de préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

L'oxydation du composé de formule (I) peut également être effectué en utilisant l'acide périodique et ses sels hydrosolubles et 35 dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de

potassium, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium et des oxydants organiques choisis parmi les ortho-et parabenzoquinones, les ortho- et parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones mono ou diimines, telles que décrites dans la demande EP-A-0 376 776. Le sel d'acide périodique préféré est le périodate de sodium. Il est possible d'activer les agents oxydants par un modificateur de pH.

Le procédé de polymérisation oxydante préféré met en oeuvre le peroxyde d'hydrogène en présence d'ammoniaque. Cette réaction d'oxydation s'effectue généralement à une température de l'ordre de 20°C à 100°C et de préférence 60° C à 90°C.

Il est également possible de procéder à la formation des pigments mélaniques synthétiques de départ conformes à l'invention par oxydation par voie enzymatique. Cette oxydation s'effectue dans un milieu oxydant en présence d'une enzyme à activité oxydante ou peroxydante telle que les enzymes choisies parmi la peroxydase de raifort, la chloroperoxydase, la peroxydase du lait, la cytochrome C-peroxydase, ainsi que des produits ayant une activité similaire à celle des enzymes peroxydantes telles que l'hémoglobine, la méthémoglobine, la myoglobine, la metmyoglobine. Cette oxydation enzymatique peut également s'effectuer en présence de tyrosinase avec l'oxygène de l'air. En particulier, le pigment indolique peut être obtenu par polymérisation de la tyrosine en présence de tyrosinase avec l'oxygène de l'air.

La réalisation de la polymérisation oxydante s'effectue de préférence en introduisant le composé indolique de formule (I) dans un milieu aqueux, ou dans un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants pouvant contenir jusqu'à 95 % de solvant ou encore dans un ou plusieurs solvants anhydre(s) c'est-à-dire contenant moins de 1 % d'eau.

Parmi les solvants utilisables, on peut citer les alcools inférieurs en C₁-C₄ tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols

tels que les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylène glycol, les monométhyléthers de propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et des esters tels que le lactate de méthyle. Le milieu solvant préféré est un milieu hydroalcoolique contenant de 1 à 10 % d'alcool éthylique.

Suivant les procédés, on laisse l'oxydant et le composé indolique de formule (I) en contact pendant quelques minutes à quelques jours.

Les agents alcalinisants sont de préférence choisis parmi l'hydroxyde de sodium, les carbonates alcalins ou l'ammoniaque, dans des proportions comprises entre 5×10^{-4} % à 10 % en poids par rapport au poids de la composition soumise à l'oxydation.

Lorsqu'on utilise un iodure en présence de peroxyde d'hydrogène, on utilise de préférence l'iodure de sodium ou de potassium à une concentration comprise entre 1 et 6 %.

Le pigment coloré résultant de la polymérisation oxydante est obtenu sous forme insoluble. Il est isolé par filtration ou centrifugation. Afin d'éliminer les traces de composé de formule (I) n'ayant pas réagi, on peut rincer le pigment à l'eau avant ou après filtration ou centrifugation.

Dans le cas où l'on met en oeuvre un procédé de polymérisation oxydante à l'air, il est également possible d'isoler le pigment par lyophilisation.

On obtient ainsi un pigment mélanique ayant une granulométrie de 100-150 μm qui est alors broyé par voie classique comme par exemple par broyeur au mortier, par micronisation ou d'autres techniques de broyage, jusqu'à ce que sa granulométrie soit de l'ordre de 15 à 20 μm .

A titre de mélanine naturelle, on peut par exemple utiliser de la mélanine extraite de fibres kératiniques telles que les cheveux humains ou encore de la mélanine de seiche.

Ces pigments mélaniques sont employés dans le procédé de l'invention à des concentrations variant entre 0,1 et 10 %.

Après mise en oeuvre du procédé de l'invention on obtient un pigment mélanique dont la très faible granulométrie est inférieure à 1 μm et particulièrement inférieure à 500 nm.

L'invention a également pour objet l'utilisation des pigments

mélaniques de faible granulométrie pour la préparation de compositions cosmétiques ou la coloration des cheveux.

5 Le pigment mélanique de très faible granulométrie obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé, après lyophilisation, pour la préparation de compositions cosmétiques.

Dans ces compositions, la concentration en pigments mélaniques selon l'invention est comprise entre 0,001 et 20 % en poids.

10 La dilution du pigment mélanique de l'invention n'en modifie pas sa qualité en ce sens que la granulométrie reste sensiblement constante sans qu'il y ait de réagglomération et/ou de sédimentation.

15 Lorsque les compositions sont utilisées pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", ou mascara, elles peuvent se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-l'huile, ou encore des dispersions, des lotions plus ou moins épaissies, des sticks ou des poudres.

20 Lorsque les compositions sont utilisées pour le maquillage des ongles, elles peuvent se présenter sous forme aqueuse ou anhydre.

Ces compositions présentent l'avantage d'être particulièrement stables et de présenter une bonne innocuité.

25 Lorsque les compositions sont utilisées pour la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV, elles constituent des compositions dites "solaires" et elles se présentent généralement sous forme de dispersions dans des solvants ou des corps gras, ou encore sous forme d'émulsions telles que crèmes et laits, de pommades, de gels, de bâtonnets solides ou de mousses aérosols. Les émulsions peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique, tels que des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

30 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la coloration des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant, pendant ou après permanente ou

35

défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration des cheveux.

5 Les compositions de maquillage et les compositions solaires peuvent également contenir des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des agents anti-oxydants, des charges, des séquestrants, des agents de traitement tels que des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des
10 propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, les acides gras, les alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

15 Les huiles sont en particulier choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin.

Les cires sont choisies notamment parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse et on peut citer les cires
20 d'abeilles, les cires de Carnauba, de Candellila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires de silicone.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également
25 contenir en plus des pigments mélaniques, d'autres pigments généralement utilisés en cosmétique, notamment des pigments nacrés et/ou nacrant permettant de varier les colorations susceptibles d'être obtenues ou d'augmenter la protection vis-à-vis du rayonnement ultraviolet. Dans ce dernier cas, on utilise des pigments métalliques tels
30 que les oxydes de titane, de zinc, de cérium ou de zirconium.

On utilise préférentiellement des "nanopigments", de granulométrie inférieure à 100 nm et de préférence comprise entre 5 et 50 nm. Les nanopigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration des
35 fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux humains, qui

5 consiste à précipiter le pigment mélanique de faible granulométrie directement sur lesdites fibres, après que celles ci aient été mises en contact avec la mélanine solubilisée, dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, tels que définis précédemment, par application sur ces fibres d'une composition contenant au moins un sel d'un métal alcalino-terreux tel que défini précédemment.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION

Exemple 1

- 5 On solubilise 0,2 g de piment mélanique résultant de la polymérisation oxydative du 5,6-dihydroxyindole dans 100 g d'une solution de soude 0,1 N, sous agitation à 37°C pendant 24 heures. On ajoute à cette solution 0,95 g (0,1 M) de chlorure de magnésium. La solution précipite. Le précipité est récupéré par centrifugation puis lyophilisé.
- 10 On obtient un pigment noir dont la granulométrie est de 350 nm.

Exemple 2

- 15 On procède de la même façon que dans l'exemple 1 sauf que l'on remplace le chlorure de magnésium par 1,1 g (0,1 M) de chlorure de calcium. On obtient un pigment noir dont la granulométrie est comprise entre 500 et 900 nm.

Exemple 3

- 20 On solubilise 1 g du pigment résultant de la polymérisation oxydative du 5,6-dihydroxyindole dans 100 ml de soude 1 N sous agitation pendant 2 jours à 45°C.
- 25 On ajoute à cette solution 0,95 g de chlorure de magnésium (0,1 M). La solution précipite. Après centrifugation et lyophilisation, on obtient un pigment noir dont les particules ont un diamètre moyen d'environ 220 nm.

Exemple 4

- 30 On solubilise 5 mg de mélanine synthétique obtenue par polymérisation enzymatique de la tyrosine par la tyrosinase dans 1 ml d'une solution d'histidine 0,1 M. Après dialyse contre une solution tamponnée trihydroxyméthylaminométhane/acide chlorhydrique 10 mM et dont le pH est de 8, la mélanine est mise en solution dans l'eau à
- 35 raison de 0,5 mg/ml.

L'addition de 0,02 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de chlorure de magnésium entraîne la précipitation. Après lyophilisation, on obtient des particules dont le diamètre moyen est de 420 nm.

5

EXEMPLES DE FORMULATION

Exemple 1 : Coloration par précipitation sur les cheveux

10 Une mèche de cheveux décolorés est trempée dans 500 ml d'une solution d'E.D.T.A. 10 mM contenant 4 mg/ml de mélanine synthétique obtenue par polymérisation enzymatique de la tyrosine par le persulfate d'ammonium. L'addition de 20 mM (0,95 g) de chlorure de magnésium provoque une coloration châtain clair de ces cheveux.

Exemple 2

15

On prépare un mascara de formule suivante :

	- acide stéarique	6,0 g
	- stéarate de glycéryle	3,7 g
20	- cire d'abeille	5,5 g
	- cire de carnauba	1,9 g
	- cire de paraffine	7,5 g
	- rosine	1,83 g
	- parahydroxybenzoate de propyle	0,05 g
25	- pigment obtenu à l'exemple 1	0,8 g MA
	- parahydroxybenzoate de méthyle	0,23 g
	- hydroxyéthylcellulose	0,22 g
	- triéthanolamine	3,0 g
	- gomme d'acacia	5,8 g
30	- eau qsp	100,0 g

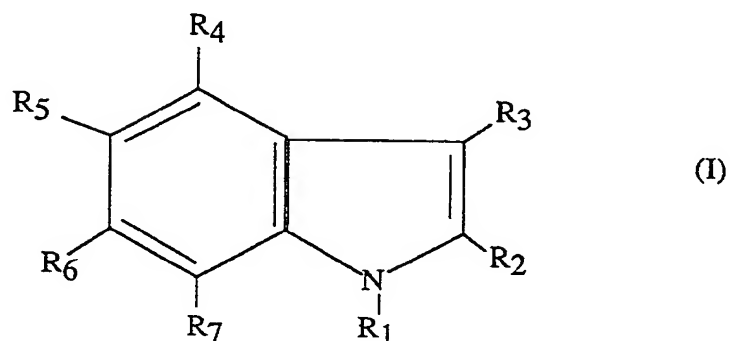
On obtient un mascara noir onctueux et lisse, présentant une fine dispersion du pigment au microscope optique.

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un pigment mélanique de faible granulométrie, caractérisé par le fait qu'il consiste à solubiliser à une température comprise entre 10°C et 50°C une mélanine d'origine naturelle et/ou synthétique dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant, à précipiter ensuite la mélanine ainsi solubilisée par addition d'au moins un sel de métal alcalino-terreux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit pigment mélanique de faible granulométrie a une granulométrie inférieure à 1 μm .
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la solution aqueuse contient au moins un agent alcalinisant capable d'amener le pH à une valeur supérieure à 11.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les agents séquestrants sont choisis parmi l'acide éthylènediamine tétracétique, l'acide éthylèneglycoltétracétique, l'acide diéthylène triamino pentacétique, l'acide éthylène diamine tétraméthylène phosphonique ou leurs sels de sodium, l'histidine, les citrates.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les agents alcalinisants sont présents en une concentration variant entre 0,5 mM et 2 M.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les agents séquestrants sont présents en une concentration variant entre 0,1 mM et 3 M.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les sels de métaux alcalino-terreux sont choisis parmi le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que les sels de métaux alcalino-terreux sont employés à des concentrations variant entre 0,5 mM et 1 M.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la mélanine synthétique résulte de la

polymérisation oxydante d'un composé indolique répondant à la formule :



dans laquelle :

15 R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)carbonyle;

20 R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe acyl(C_2-C_4)oxy ou un groupe acyl(C_2-C_4)amino;

25 R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe alkyle en C_1-C_4 , un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe benzyloxy;

30 R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4 , un groupe amino, un groupe acyl(C_2-C_{14})oxy, un groupe acyl(C_2-C_4)amino, un groupe triméthylsilyloxy, un groupe hydroxyalkyl(C_2-C_4)amino ou un groupe benzyloxy;

R_5 et R_6 pouvant également former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle carbonyldioxy;

35 au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_8 , avec le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14} , un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

ou un groupe triméthylsilyle ou un groupe benzyle, le radical R_8 du groupement NHR_8 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_8 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant
5 OZ et dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6; et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, alors un seul radical parmi R_4 à R_7 représente NHR_8 ou OZ, les autres
10 radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la mélanine naturelle est extraite de fibres
15 kératiniques ou encore de la mélanine de seiche.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la mélanine naturelle ou synthétique est employée à une concentration variant entre 0,1 et 10 % en poids du poids total de la solution aqueuse.

20 12. Pigment mélanique de granulométrie inférieure à 1 μm obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Utilisation du pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une
25 quelconque des revendications 1 à 11 pour la préparation de compositions cosmétiques.

14. Utilisation du pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une
quelconque des revendications 1 à 11 pour la coloration des cheveux.

30 15. Composition cosmétique destinée au maquillage de la peau, des cils, des sourcils et des ongles contenant au moins un pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

35 16. Composition cosmétique destinée à la protection de l'épiderme

humain contre le rayonnement UV contenant au moins un pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

5 17. Composition cosmétique selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,001 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de pigment mélanique de faible granulométrie obtenu par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

10 18. Procédé de teinture des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux, caractérisé en ce qu'un pigment mélanique de faible granulométrie, est directement précipité sur lesdites fibres après mise en contact de ces fibres avec la mélanine solubilisée dans un milieu aqueux contenant au moins un agent alcalinisant et/ou au moins un agent séquestrant puis par application
15 sur ces mêmes fibres d'une composition contenant au moins un sel de métal alcalino-terreux tel que défini dans l'une quelconque des revendications 7 ou 8.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 484832
FR 9304960

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	US-A-4 806 344 (F. C. GASKIN) * colonne 3, ligne 43 - colonne 4, ligne 24 *	1,13,16

A	WO-A-90 01919 (THE GILETTE COMPANY) * page 7, ligne 1 - ligne 27 *	1,13,16

A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 4, 1 Juillet 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 24238d, U. KOCH ET. AL. 'Manufacture of color-stable C.I. Disperse Yellow 23' page 60 ;colonne 1 ; * abrégé * & DD-A-251 358 (U. KOCH ET. AL.)	1

A	EP-A-0 518 773 (L'OREAL) * page 3, ligne 16 - ligne 17 * * page 4, ligne 44 - ligne 45 *	1,13,16

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 485 (C-993)(5528) 8 Octobre 1992 & JP-A-04 175 377 (TAENAKA KOUGIYOU K. K.) 23 Juin 1992 * abrégé *	

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
25 Janvier 1994		Ketterer, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 01.82 (P/C/L)

